

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **64-084690**
(43)Date of publication of application : **29.03.1989**

(51)Int.Cl. H05K 1/09
H05K 3/38

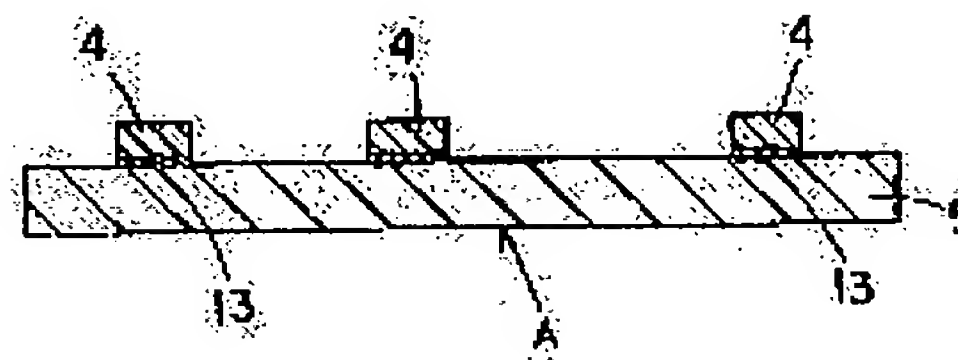
(21)Application number : **62-241944** (71)Applicant : **MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD**
(22)Date of filing : **26.09.1987** (72)Inventor : **KANEKO JUNJI**
KASAI YOSHIHARU
TONE KAORU

(54) PRINTED WIRING BOARD AND THE PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the degradation of the bonding interface between a conductor run and an insulating layer, and to prevent the lowering of the adhesive strength therebetween, by bonding the conductor runs forming a circuit pattern to the insulating layer through an anti-degradation layer of chemically stable material.

CONSTITUTION: Conductor runs 4 which form a circuit pattern are bonded to an insulating layer 5, respectively, through an anti-degradation layer 13 of chemically stable material. As a result, when this printed wiring board A is produced or after the production thereof, even if the board A is exposed to the high temperature atmosphere for a long time, the adhesive strength between the anti-degradation layer 13 and the insulating layer 5 can be effectively prevented from being lowered. Moreover, since the degradation of the conductor run 4 is also prevented, the adhesive strength between the conductor run 4 and the anti-degradation layer 13 is correspondingly prevented from being lowered. Now, when the material of the conductor run 4 is copper, the material of the anti-degradation layer 13 employs zinc, nickel, chromium or the like, and when the material of the conductor run 4 is aluminum, then the material of the layer 13 employs aluminum oxide.



⑫ 公開特許公報(A)

昭64-84690

⑮ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月29日

H 05 K 1/09
3/38A-7454-5F
B-7454-5F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 印刷配線板とその製法

⑯ 特 願 昭62-241944

⑰ 出 願 昭62(1987)9月26日

⑱ 発 明 者	兼 子 醇 治	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑱ 発 明 者	笠 井 与 志 治	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑱ 発 明 者	戸 根 薫	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電工株式会社	大阪府門真市大字門真1048番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 松本 武彦		

明 細 書

1. 発明の名称

印刷配線板とその製法

2. 特許請求の範囲

(1) 所望の回路パターンが絶縁層に接着されてなる印刷配線板において、前記回路が、化学的に安定な材料からなる劣化防止層を介して前記絶縁層に接着されていることを特徴とする印刷配線板。

(2) 回路および劣化防止層の各絶縁層側の面が粗面である特許請求の範囲第1項記載の印刷配線板。

(3) 回路の材料が銅であり、これよりも化学的に安定な材料が、亜鉛・ニッケル・クロムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項または第2項記載の印刷配線板。

(4) 所望の回路パターンの裏返しパターンの回路が剝離可能に形成された仮基板の前記回路を絶縁層と接着一体化させ、前記仮基板を除去するこ

とにより印刷配線板を製造する方法において、前記回路の前記絶縁層側の表面には、化学的に安定な材料からなる劣化防止層を形成しておくことを特徴とする印刷配線板の製法。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

この発明は、印刷配線板とその製法に関する。

〔背景技術〕

印刷配線板は、その製造過程中や製造後に高温に長時間さらされると、回路が絶縁層との接着界面において劣化するという問題がある。また、回路形成した後の工程、たとえば、スルーホール工程、端子めっき工程、部品実装工程などにおいて必要な耐水性・耐薬品性、たとえば、酸に対しても劣化による接着力の低下が少ないという特性を付与することが望まれる。

〔発明の目的〕

この発明は、以上のことに鑑みて、絶縁層との接着界面の劣化を防ぎ、接着力の低下を防ぐことができる印刷配線板を提供するとともに、その印

印刷配線板の製法を提供することを目的とする。

(発明の開示)

上記目的を達成するために、第1の発明は、所望の回路パターンの電路が絶縁層に接着されてなる印刷配線板において、前記電路が、化学的に安定な材料からなる劣化防止層を介して前記絶縁層に接着されていることを特徴とする印刷配線板を要旨とし、第2の発明は、所望の回路パターンの裏返しパターンの電路が剥離可能に形成された仮基板の前記電路を絶縁層と接着一体化させ、前記仮基板を除去することにより印刷配線板を製造する方法において、前記電路の前記絶縁層側の表面には、化学的に安定な材料からなる劣化防止層を形成しておくことを特徴とする印刷配線板の製法を要旨とする。

以下に、これらの発明を、その実施例を表す図面を参照しながら詳しく説明する。

第1図は、第1の発明にかかる印刷配線板の1実施例を表す。図にみるように、この印刷配線板Aは、電路4が、化学的に安定な材料からなる劣

化防止層13を介して絶縁層5に接着されている。これにより、この印刷配線板Aを製造するときや製造後に、高温に長時間さらしても、劣化防止層13と絶縁層5との接着界面が劣化せず、電路4も劣化しないので、接着力の低下を防ぐことができる。また、スルーホール工程、端子メッキ工程、部品実装工程などにおいて、必要な耐水性、耐薬品性を有し、劣化による接着力の低下が少ない。

電路4の材料は、導体であれば特に限定はないが、たとえば、銅、アルミニウムなどが用いられる。劣化防止層13は、接着に用いる樹脂組成物に対して電路4の材料よりも化学的に安定な材料からなっている必要がある。ここで、「化学的に安定な」とは、絶縁層またはこれとの接着剤に用いられる樹脂組成物に対しても、酸化されにくい、または酸化されても接着力を低下させない、あるいは、樹脂組成物に必要な応じて配合される硬化剤や不純物としての塩化物イオン等と反応しない、ということなどを意味する。前記硬化剤は、

3

たとえば、エポキシ樹脂の硬化に用いるアミン化合物などである。

劣化防止層13の材料としては、特に限定はないが、電路4の材料が銅であれば、亜鉛・ニッケル・クロムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましい。たとえば、亜鉛とクロムの共析層、亜鉛層表面を一部クロムで置換した亜鉛・クロム層などである。また、電路4の材料がアルミニウムであれば、劣化防止層13の材料としては、たとえば、酸化アルミニウム(Al_2O_3)が用いられる。

前記劣化防止層は、電路表面を完全に覆うのに必要な最低の厚みでよい。また、厚すぎると、電路表面が粗面である場合に、その粗面が平滑になり、投着力により接着力を強化するのが困難になる。これらのことを考慮すると、劣化防止層の厚みは、 $0.1\mu m$ 以上、 $2.0\mu m$ 以下が好ましい。

絶縁層5は、たとえば、繊維質基材に樹脂組成物を含浸させてなるプリプレグを所望枚数積層成形してなる絶縁板、前記プリプレグ1枚を固化ま

4

たは硬化させてなる絶縁板、樹脂組成物フィルムからなる絶縁フィルム、同樹脂組成物フィルムを所望枚数積層成形してなる絶縁板、樹脂組成物の成形体等があるが、特に限定されない。また、劣化防止層13を介して電路4を転写するとき、同時に絶縁層5を成形するようにしてもよく、あるいは、あらかじめ製造しておいた絶縁層5と接着剤を用いて転写し、接着するようにしてもよい。この接着剤は前記樹脂組成物からなっているてもよい。

前記樹脂組成物としては、特に限定はなく、エポキシ樹脂とその硬化剤、そのほか必要に応じて適宜配合される配合物からなるもの、その他の電気用絶縁板に使用されるものなどがある。また、樹脂組成物は、1種の樹脂のみ、あるいは、複数種の樹脂のみからなる組成物も含まれる。

第1の発明にかかる印刷配線板は、どのような製法によって製造してもよい。たとえば、印刷配線板は、銅箔と、ガラス基布に樹脂組成物を含浸させてなるプリプレグを熱圧成形して得た銅箔積

層板の銅箔を、電路となる部分を残して他の部分をエッチングして除去するという方法により、第1の発明にかかる印刷配線板を製造してもよい。ところが、この方法を利用して第1の発明にかかる印刷配線板を製造すると、下記の問題点が生じることがある。すなわち、劣化防止層を形成するために、たとえば、銅箔の表面上に亜鉛層を形成した後、クロメート処理を行う必要があるが、前記電路形成の時にこれら異種金属を銅と同時にエッチングしなければならないという問題点がある。また、投蝕力を出すために、円柱状やふしこぶ状などの粗面状に銅箔を形成した場合、それらの粗化凸部が絶縁層内にくさび状に圧入されるので、絶縁層表面の電路以外の部分に金属がエッチングされずに残り、電気特性を低下させやすいという問題点がある。

第2の発明にかかる製法により、第1の発明にかかる印刷配線板を製造すれば、それらの問題点を解決することができる。

第2図(a)~(i)は、第2の発明にかかる印刷配線

板の製法の1実施例の概略を工程順を表す。まず、仮基板1を準備し(第2図(a))、第2図(a)にみるように、仮基板1の片面に薄い金属層2を形成する。仮基板1としては、たとえば、ステンレススチール板、チタン板等の導電板が用いられるが、絶縁体からなる板を用いてもよい。また、仮基板1は所望の立体表面の反対形状を有していて、この面に前記薄い金属層2が形成されるようになってよい。この場合、絶縁層5が所望の立体表面を有していて、この表面に電路4が形成された印刷配線板を製造することができる。前記薄い金属層2は、電路となる金属材料をメッキするための下地であり、たとえば、電気メッキまたは化学メッキにより形成される。電気メッキにより形成すれば、触媒板が不要であり、厚みをコントロールしやすくなる。薄い金属層2としては、たとえば、銅、ニッケル等が用いられる。なお、仮基板1前記片面は、薄い金属層2との接着力を良くするために、第2図(a)にみるように、粗面10となっていてよい。第2図(a)にみるように、薄い金

7

属層2の表面を、所望の回路パターンの裏返しパターン以外の部分において、メッキレジスト層3で被覆する。第2図(a)にみるように、メッキレジスト層3で覆われずに露出した薄い金属層2の表面に電路4を形成する。電路4は、たとえば、電気メッキにより形成する。電路4の表面を粗面化し(第2図(b))、その上に劣化防止層13を電気メッキなどにより形成する(第2図(c))。電路4表面の粗面化は、たとえば、電路4を形成するときに粗面状にメッキを析出させることによって行ってもよく、あるいは、電路4を形成した後、その表面を化学的に、電気化学的に、または、機械的に粗すことによって行ってもよい。

次いで、第2図(d)にみるように、劣化防止層13とメッキレジスト層3を覆うようにプリブレイク11を所望枚数積層成形する。この成形の温度、圧力、時間は、特に限定されず、適宜設定すればよい。12、12は成形型である。電路4と絶縁層5(または、その材料)との間に劣化防止層13が介在しているので、このときの加熱によって

8

も劣化がなく、接着力低下が生じない。成形後、脱型すれば、第2図(e)にみるように、プリブレイク11が積層一体化して絶縁層5となっており、劣化防止層13とメッキレジスト層3とが絶縁層5である絶縁基板に転写され、接着している。

仮基板1を薄い金属層2から剥離し(第2図(f))、薄い金属層2を除去する(第2図(g))。その後、メッキレジスト層3を除去すれば、第1図に示すように、絶縁層5の表面上に劣化防止層13を介して電路4が形成されている印刷配線板Aが得られる。

以上のように、第2の発明にかかる製法は、電路4および劣化防止層13を仮基板1に形成しておき、これらを絶縁層5に転写し、接着するので、電路4の材料と劣化防止層13の材料の両方を同時にエッチングする必要はない。しかも、劣化防止層13の材料が、絶縁層5表面の電路4以外の部分に残ることもないので、電気特性の低下が生じない。電路4および劣化防止層13の絶縁層5側の表面を粗面状にして投蝕力を出しても、絶

縁層との接着力が向上するだけで、電気特性の低下をもたらさない。

第2図(f)にみるように、電路4の表面に劣化防止層13を形成した後、メッキレジスト層3を除去し、第2図(f)以降の工程を行ってもよい。このようにすれば、電路4および劣化防止層13が積層成形時にプリpreg 11中に圧入されるため、絶縁層5にそれら4、13が埋没した印刷配線板が得られる。

なお、第1の発明にかかる印刷配線板および第2の発明にかかる印刷配線板の製法は、いずれも、上記実施例に限定されない。たとえば、電路および劣化防止層の絶縁層側の表面は、必ずしも粗面状になっていることはなく、平坦であってもよい。劣化防止層は、金属をスパッタリングしたり、熱溶射したりすることにより形成することも可能である。

以下に、実施例および比較例を示すが、この発明は、下記実施例に限られない。

(実施例1)

1 1

(亜鉛メッキ条件)

塩化亜鉛	… 40 g / l
塩化アンモニウム	… 200 g / l
電流密度	… 0.1 A / dm ²
析出時間	… 30 秒間

第2図(f)にみるように、劣化防止層13およびメッキレジスト層3の表面に、樹脂含浸基材(プリpreg) 11を重ね合わせ、温度170℃、圧力30 kg/cm²で60分間熱圧成形を行って、絶縁層5を成形するとともに、劣化防止層13を介して電路4を絶縁層5に転写した(第2図(f)参照)。その後、仮基板1を除去し(第2図(i)参照)、薄い金属層2を除去し(第2図(j)参照)、メッキレジスト層3を除去して印刷配線板を得た(第1図参照)。

なお、前記プリpregは、0.2 mm厚のガラス布に、エポキシ樹脂組成物を、乾燥重量が45重量%となるように含浸してなるものを用いた。前記エポキシ樹脂組成物は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ樹脂のエピコート1

第2図(h)にみるように、仮基板1としてステンレス板を準備し、第2図(h)にみるように、この表面に薄い金属層2として銅の薄メッキ層を形成した。この薄い金属層2の上に、第2図(h)にみるように、所望の回路パターンの裏返しパターンとなる部分を残してメッキレジスト層3を形成した。薄い金属層2が露出している部分に、光沢硫酸銅メッキにより銅を20 μmの厚みで析出させ、この上に、下記粗化メッキ条件で円柱状粗面を持つ銅層(厚み20 μm)を析出させ、電路4を形成した(第2図(e)参照)。第2図(i)にみるように、電路4の粗面となった表面上に、劣化防止層13として亜鉛層(厚み0.02 μm)を下記亜鉛メッキ条件で析出させた。

(粗化メッキ条件)

硫酸	… 100 g / l
CuSO ₄ · 5H ₂ O	… 100 g / l
NaCl	… 100 mg / l
電流密度	… 7 A / dm ²
析出時間	… 11 分間

1 2

001。エポキシ当量WPE: 450~500、全塩素量: 100 ppm、加水分解性塩素量: 10 ppm) 100重量部、硬化剤としてジシアンジアミド(四国化成工業製) 4重量部、硬化促進剤としてベンジルジメチルアミン0.2重量部からなり、これらを溶剤(メチルオキシトル) 100重量部で良く混合して、前記ガラス布に含浸し、乾燥させた。

(比較例)

実施例1において、劣化防止層たる亜鉛層を形成しなかった以外は実施例1と同様にして、印刷配線板を製造した。

実施例1および比較例で得た各印刷配線板の電路の初期接着力、177℃で12時間処理した後の接着力、および、劣化率は第1表のとおりであった。

第 1 表

	接 着 力 (kg/cm)		劣化率 (%)
	初 期	177℃で12時間処理後	
実施例1	0.90	0.82	9
比較例	0.85	0.09	82

第1表からわかるように、劣化防止層を設けることにより、熱による接着力の劣化を防ぐことができる。

(実施例2)

実施例1において、劣化防止層13として、下記亜鉛メッキ条件により形成した亜鉛メッキ層(厚み0.1μm)の表面を下記クロメート処理条件によりクロメート処理して用いた以外は実施例1と同様にして印刷配線板を製造した。

(亜鉛メッキ条件)

塩化亜鉛 … 40g/l
塩化アンモニウム … 200g/l

15

ロメート処理することにより、酸による接着力の劣化を防ぐ効果がより大きくなる。

(実施例3)

実施例1において、円柱状の粗化メッキを行った後、さらに下記第2段階粗化条件により、その円柱をさらに粗化させ(円柱に「ふしこぶ」状の凸部を形成し)て電路4を形成し、下記混合メッキ条件により、この電路4の粗化面へ亜鉛とクロムの混合メッキ被膜からなる劣化防止層13を形成し、その後は、実施例1と同様にして印刷配線板を製造した。

(第2段階粗化条件)

H₂SO₄ … 50g/l
CuSO₄・5H₂O … 50g/l
NaCl … 0.1g/l
電流密度 … 6A/dm²
析出時間 … 20秒間

(混合メッキ条件)

CrO₃ … 2g/l
NaOH … 50g/l

17

電流密度 … 0.1A/dm²
析出時間 … 2.5分間
(クロメート処理)
K₂Cr₂O₇ … 1g/l
リン酸でpH2.3に調整
浸漬時間 … 30秒間

実施例1、2および比較例で製造した各印刷配線板の初期接着力、10%HCℓ溶液に1時間浸漬した後の接着力、および、劣化率は第2表のとおりであった。

第 2 表

	接 着 力 (kg/cm)		劣化率 (%)
	初 期	10%HCℓ溶液に1時間浸漬後	
実施例1	0.90	0.40	56
実施例2	0.92	0.91	1
比較例	0.85	0.09	90

第2表からわかるように、劣化防止層表面をク

16

ZnSO₄・7H₂O … 1g/l
電流密度 … 5A/dm²
析出時間 … 15秒間

実施例3で製造した印刷配線板の初期接着力、177℃で12時間処理した後の接着力、および、10%HCℓ溶液に1時間浸漬した後の接着力を第3表に示した。

第 3 表

接 着 力 (kg/cm)		
初 期	177℃で12時間処理した後	10%HCℓ溶液に1時間浸漬後
1.56	1.54	1.60

第3表の結果にみるように、第2段階の粗化を行えば、接着力がさらに高まることがわかる。

(発明の効果)

第1の発明にかかる印刷配線板は、以上のように、所望の回路パターンの電路が、化学的に安定な材料からなる劣化防止層を介して絶縁層に接着されているので、熱や酸によっても絶縁層との接

18

着力が低下するのを防ぐことができる。

第2の発明にかかる印刷配線板の製法は、以上のように、所望の回路パターンの裏返しパターンの電路が剥離可能に形成された仮基板の前記電路を絶縁層と接着一体化させ、前記仮基板を除去することにより印刷配線板を製造する方法において、前記電路の前記絶縁層側の表面には、化学的に安定な材料からなる劣化防止層を形成しておくので、第1の発明にかかる印刷配線板を製造することができ、しかも、電路以外の部分の絶縁性が低下するのを防ぐことができる。

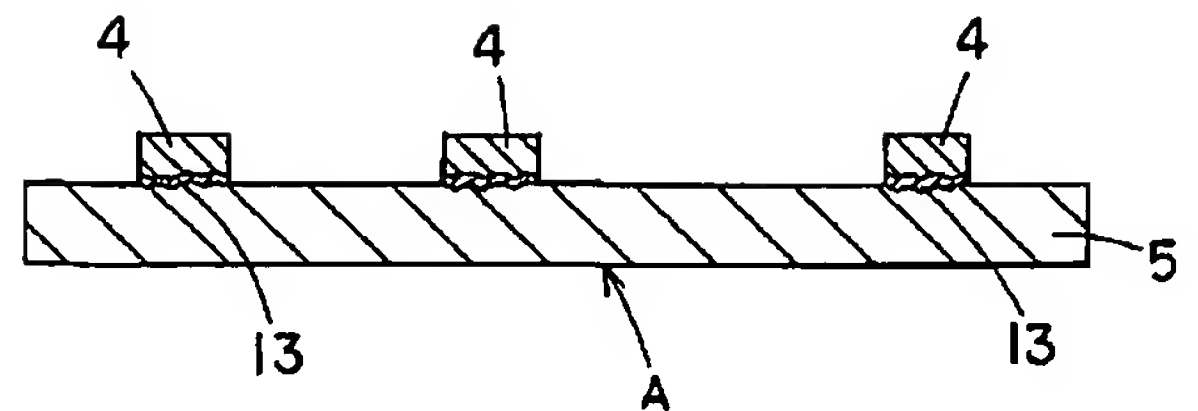
4. 図面の簡単な説明

第1図は第1の発明にかかる印刷配線板の1実施例を表す断面図、第2図(a)~(j)は第2の発明にかかる印刷配線板の製法の1実施例を工程順を表す断面図である。

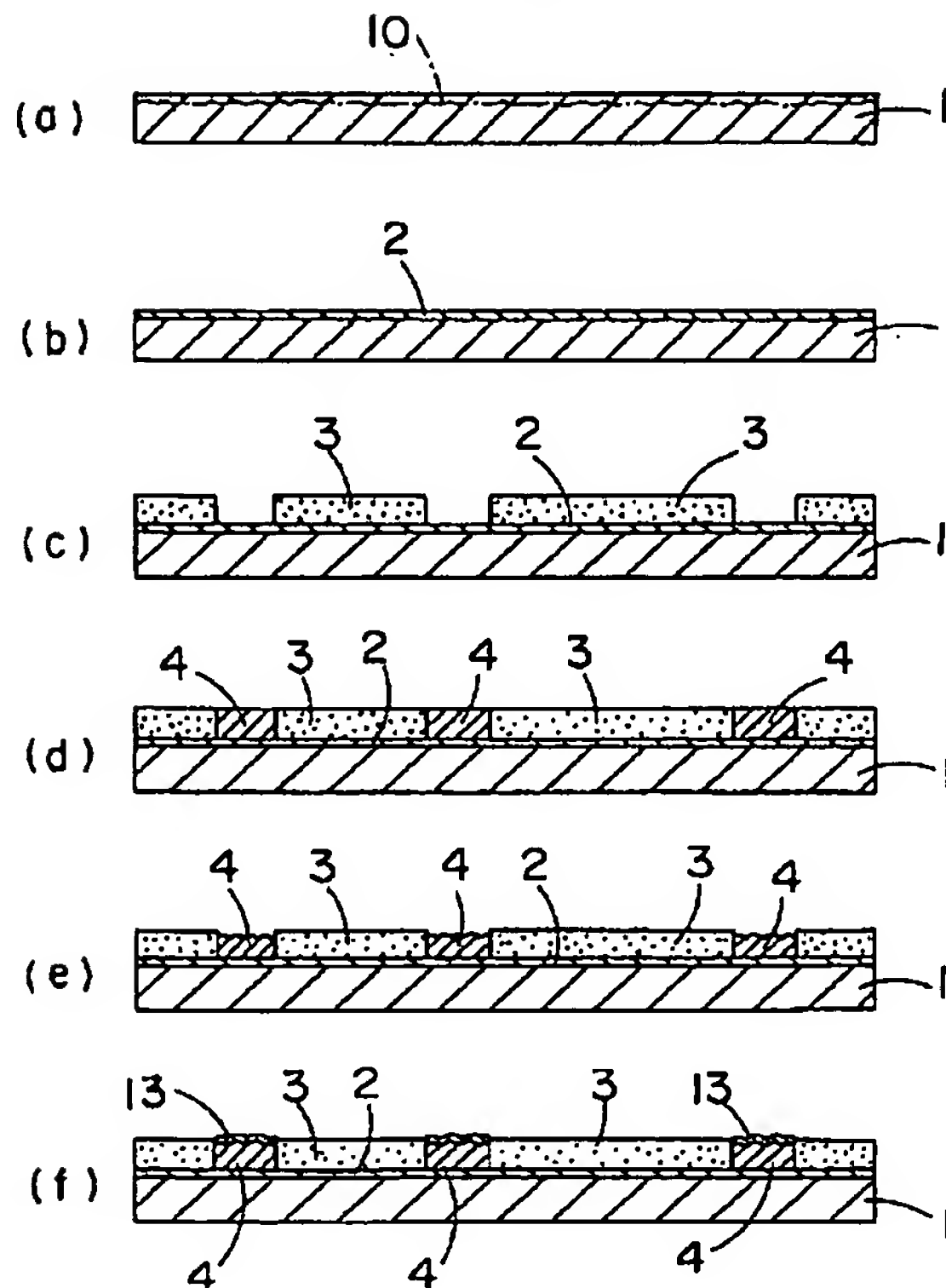
1…仮基板 4…電路 5…絶縁層 13…劣化防止層 A…印刷配線板

代理人 弁理士 松本武彦

第1図



第2図



第2図

